

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-292364

(43)Date of publication of application : 24.12.1991

(51)Int.Cl.

C08L 75/04

C08K 9/04

(21)Application number : 02-092986

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1990

(72)Inventor : YOSHIKATO AKIHIKO

## (54) POLYURETHANE COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title composition suitable for a swimsuit which is prevented from discoloring, swelling and reducing in chlorine resistance even after treatment with a tannin liquid after dyeing treatment by mixing a polyurethane with a prescribed amount of a hydrotalcite compound which has been subjected to a specific surface treatment and has a small particle diameter.

**CONSTITUTION:** A polyurethane is mixed with 0.1-10wt.% hydrotalcite compound (e.g. compounds of formulae I and II) which has been subjected to a surface treatment with a higher fatty acid and/or silane coupling agent and has an average particle diameter of 1  $\mu$ m or below. The obtained polyurethane composition has such excellent properties that the excellent resistance to deterioration with chlorine is not impaired even after processing which prevents the color dyed on nylon from fading (tannin liquid treatment) after dyeing treatment, undesirable yellowing discoloration and swelling do not occur, and also yarn breakage does not occur during spinning.

MAGASA I. (OH) 1.5.0.0 1

MAGASA I. (OH) 1.5.0.0 1

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>C 08 L 75/04  
C 08 K 9/04

識別記号

NGE

庁内整理番号

7602-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)12月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタン組成物

⑯ 特 願 平2-92986

⑰ 出 願 平2(1990)4月10日

⑱ 発 明 者 吉 里 明 彦 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑳ 代 理 人 弁理士 清 水 猛 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリウレタン組成物

## 2. 特許請求の範囲

ポリウレタン(A) に対して、少なくとも高級脂肪酸及び／又はシランカップリング剤によって処理された平均粒径1 $\mu$ 以下のハイドロタルサイト類化合物(B) を0.1～10重量%含ませたことを特徴とする、ポリウレタン組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリウレタン組成物に関する。

さらに詳しくは、本発明は、種々の塩素水環境における劣化を防止したポリウレタン弾性繊維用組成物に関する。

(従来の技術及び発明の課題)

4. 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、

比較的低重合度のポリヒドロキシ重合体及び多官能活性水素含有化合物から得られるポリウレタン弾性系は、高度のゴム弾性を有し、引張応力、回復性等の機械的性質に優れ、さらに熱的挙動についても優れた性質を有するために、ファンデーション、ソックス、スポーツウェア等の衣料用機能素材として大いに注目されている。

しかしながら、このような主として長鎖状の合成弾性セグメント化ポリウレタンよりなる製品に、塩素漂白を用いる洗濯を行うと、セグメント化ポリウレタンの物理的性質の相当な低下が起こることが知られている。

また、ポリウレタン弾性系とポリアミド系とからなる水着は、水泳プール中で活性塩素濃度0.5～3ppmを含む塩素水中に暴露されると、ポリウレタン弾性系の物理的性質の低下やポリアミド系に付着した染料が塩素によって変色し、水着の好ましくない変色を生じる問題があった。

そこで、水泳プール中で多用される競泳用水着については、ポリウレタン弾性系の耐塩素性能の

改善を図ると共に塩素による水着の変褪色防止法として、染色処理後にさらにタンニン液で処理を行い、塩素による染色の変褪色保護処理が現在広く行われている。

ポリウレタン弾性糸の塩素が誘発する劣化に対する耐性の改善に関しては、従来から各種添加剤が提案されている。かかる改善策の1つとして、本出願人は、先にハイドロタルサイト類化合物を用いて塩素劣化性を改善したポリウレタン組成物を提案した(特開昭59-133248号公報)。

ハイドロタルサイト類化合物は、ポリウレタン弾性糸に分散された状態で、酸性( $\text{pH} = 3 \sim 4$ )での染色処理を行った場合においても、耐塩素性能を低下させない優れた特徴を有する。

しかしながら、競泳用水着に用いられた場合、塩素によるポリアミド糸染料の変褪色を防止するために、染色後に行われるタンニン液処理工程中、ハイドロタルサイト類化合物がタンニンと反応して糸を褐色に変着色させたり、塩素水中で糸を膨潤させたり、さらには耐塩素安定化効果も大幅に

低下させてしまう欠点があることが分かった。

さらには、紡糸工程中で糸切れが発生し、長期にわたって安定した紡糸をすることが困難であることが分かった。

#### (課題を解決するための手段)

本発明の目的はハイドロタルサイト類化合物を含有するポリウレタン組成物の上記欠点を除去し、染色処理を行った後のタンニン液処理においても、糸の好ましからざる変化(変着色、及び膨潤)や耐塩素性能の低下を防止し、水着用として優れたポリウレタン組成物を提供することにある。

さらには、本発明の目的は、長期にわたって、安定紡糸しうるポリウレタン組成物を提供することにある。

本発明者らは、この目的を達成する為に鋭意研究した結果、高級脂肪酸及び/又はカップリング剤によって処理された平均粒径 $1\mu$ 以下のハイドロタルサイト類化合物を用いることによって、タンニンとの反応を防止し、しかも驚くべきことに、

これらの処理によってハイドロタルサイト類化合物の耐塩素性能がさらに向上し、さらには紡糸工程での糸切れが減少するという事実を見出した。

すなわち、本発明は上記の知見に基づいてなされたものであって、ポリウレタンに対して、少なくとも高級脂肪酸及び/又はシランカップリング剤によって処理された平均粒径 $1\mu$ 以下のハイドロタルサイト類化合物を0.1~10重量%含ませた、ポリウレタン組成物である。

ここでいうハイドロタルサイト類化合物は、一般式 $\text{H}^{2+}_x \text{Al}_2(\text{OH})_{2x-2-2n}(\text{A}^{n-})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$

(但し、式中、 $\text{H}^{2+}$ はMg及びZnよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属元素を示し、 $\text{A}^{n-}$ は、 $:\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、シュウ酸イオン、サルチル酸イオンなどのn価のアニオンを示し、

nは該アニオンの価数を示し、そして

x、z、mは、夫々、下記条件を満足する数を示す。

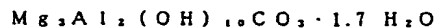
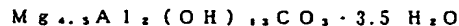
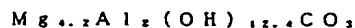
$x \geq 2$ の正の数、

$z \leq 2$ の正の数、

mは正の数、

で表されるハイドロタルサイト類化合物またはその焼成物である。

好ましい代表的な具体例として、



等を挙げることが出来る。

本発明で用いられる高級脂肪酸は、炭素原子数10~30の直鎖又は分岐した炭化水素基を有するモノ又はジカルボン酸である。

具体的には、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、オレイン酸が挙げられ、特に好ましいものは、オクタデカン酸、オレイン酸である。

高級脂肪酸とハイドロタルサイト類化合物との処理の方法は、例えばハイドロタルサイト類化合

物の粒子の表面に高級脂肪酸をコーティングする方法があるが、その他各種の公知の方法を用いることができる。具体的な1例を挙げれば、ハイドロタルサイト類化合物を水又は適当な有機溶剤（例えばアルコール）中に分散させた中にハイドロタルサイト類化合物に対して0.01～20重量%の高級脂肪酸を加え、加熱溶融しながら攪拌処理を行った後に溶剤を除去するか、あるいはハイドロタルサイト類化合物に対し0.01～20重量%の高級脂肪酸を加えて攪拌又は、場合によっては加熱攪拌する方法によって行うことができる。

処理後、ハイドロタルサイト類化合物の高級脂肪酸処理前後の重量変化を測定することにより、高級脂肪酸の処理量（付着量）を知ることができる。

処理方法の好ましい方法としては、ハイドロタルサイト類化合物を製造する工程において、ハイドロタルサイト類化合物が未だ湿潤している未乾燥の状態に高級脂肪酸を処理することが好ましい。

タルサイト類化合物へのシランカップリング剤の処理又は反応量を知ることができる。

ハイドロタルサイト類化合物とシランカップリング剤との処理方法としては、各種の公知シランカップリング反応が用いられるが、具体的な1例として挙げれば、ハイドロタルサイト類化合物に対して、0.01～20重量%のアルキルシラン化合物を0.5～10重量%の適当な溶剤、例えばアルコール溶液中でハイドロタルサイト類化合物が完全に湿潤する状態に保った後、100～150℃の温度で常圧又は真空中、10分～5時間加熱処理を行う方法を用いることができる。また、ハイドロタルサイト類化合物の粒径は、小さい程耐塩素性に効果があり、平均粒径1μ以下であることが必要である。平均粒径1μより大きいものは、本発明の如く高級脂肪酸及び／又は、シランカップリング剤によって処理されていないものは、耐塩素性の効果が充分でないばかりでなく、紡糸工程での紡口フィルター詰まりや、紡糸筒中の糸切れを起こす。

本発明で用いられるシランカップリング剤は、一般に次のような化学式で表される。



ここで、ORで表されるアルコキシ基は、水溶液中、空気中の水分、あるいはハイドロタルサイト類化合物の水分によって、加水分解されてシラノール基(SiOH)を生成し、これがハイドロタルサイト類化合物表面と反応し、表面を改質するためにタンニンに対して不活性になると考えられる。

Yは、ポリウレタンに対して親和性を増すか、又は結合可能な有機残基であって、アルキル基、アルコキシ基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、アミノ基、メルカプトン基等がある。

具体的な化合物の代表例としては、「“高分子添加剤の最新技術”株式会社シーエムシー発行」の121頁～133頁に記載されている。

処理剤の付着又は反応量は、ハイドロタルサイト類化合物のシランカップリング剤による処理前後の重量変化を測定することによって、ハイドロ

これはハイドロタルサイト類化合物が、ポリウレタンやポリウレタンに用いられる有機溶剤（ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等）と親和性に乏しく、ポリウレタン又はポリウレタンの上記有機溶剤中でハイドロタルサイト類化合物が凝集するためであるが、本発明に述べる処理を行ったハイドロタルサイト類化合物を用いた場合に、凝くべきことに全く凝集がみられず、安定な紡糸が可能となった。

本発明に用いられるポリウレタン（以下、セグメント化ポリウレタンと称することがある）とは、両末端にヒドロキシル基を有し、分子量が600～4,000である実質的に線状の重合体、例えばホモ又は共重合からなるポリエステル、ポリラクトン、ポリエーテル、ポリエステルアミド、ポリ炭酸エステル、ポリチオエーテル、ポリ炭化水素またはこれらの混合物又はこれらの共重合体と有機ジイソシアネートと、多官能性活性水素原子を有する鎖伸長剤、例えばヒドラジン、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジド、ポリオール、ポリ

アミン、ヒドロキシルアミン、水、又はこれらの混合物等とを主成分とするものである。

本発明においては、ポリウレタンに、0.1～10重量%、好ましくは0.5～3重量%の処理された平均粒径1 $\mu$ 以下のハイドロタルサイト類化合物を含有せしめるが、これらの化合物の10重量%以上の添加は、繊維の物理的性能に悪影響を及ぼすため、必要最小限の添加量とすることが好ましい。但し、0.1重量%未満の添加量では、塩素劣化防止作用が不充分である。

本発明の処理されたハイドロタルサイト類化合物は、ポリウレタン弾性糸に通常用いられる他の化合物、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、耐ガス安定剤、着色剤、つや消し剤、充填剤等と併用してもよい。

また、本発明の処理されたハイドロタルサイト類化合物は、通常ポリウレタンプレポリマー、延伸剤および溶剤を反応させたポリウレタン重合体溶液中に添加されるが、これらの各薬剤中に予め添加したり、または重合中に添加することも可

塩素水試料25 $\text{ml}$ を100 $\text{ml}$ の三角フラスコに量秤取し、乾燥済みのヨウ化カリウムを2g加えて振りまぜる。同容積のイオン交換水で希釈した酢酸10 $\text{ml}$ を加えてふりまぜる。1/100Nのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液が橙色から薄黄色に変化した時点で澱粉溶液を加える。ヨウ素澱粉反応による青色が消えるまで1/100Nのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

別に、イオン交換水25 $\text{ml}$ を採取し、同上の操作により滴定し、滴定量を求める。次式により有効塩素濃度は算出される。

$$\frac{0.003545 \times (V_s - V_b) \times f}{W_s} \times 10^6 = H (\text{ppm})$$

H：有効塩素濃度 (ppm)

V<sub>s</sub>：塩素水を滴定した時の1/100Nのチオ硫酸ナトリウムの滴定量 (ml)

V<sub>b</sub>：イオン交換水を滴定した時の1/100Nチオ硫酸ナトリウムの滴定量 (ml)

f：1/100Nチオ硫酸ナトリウムのファクター

能である。

本発明のポリウレタン組成物から得られた弾性繊維は、塩素が誘発する劣化に対して優れた耐性を有し、しかもタンニン液処理を行ってもポリウレタン弾性糸が、変着色や、塩素水中で糸が膨潤したりすることがなく、塩素劣化に対する優れた耐性が維持される。

本発明によるポリウレタン弾性糸は、染色後、さらにタンニン液処理を行っても、耐塩素安定化効果を損なうことがないために、繰り返し長期にわたって塩素を含有するプール中で着用される競泳用水着の素材として極めて有用なものである。

また、本発明のポリウレタン組成物は、弾性繊維用途の他に、フィルム、エラストマー、フォーム材料にも使用することができる。

なお、各種の測定法及び繊維の各種の前処理は、以下に述べる方法を用いて行った。

(有効塩素濃度の測定)

W<sub>s</sub>：塩素水の重量 (g)

(染色条件処理)

試験糸を50%伸長下に酢酸及び酢酸ナトリウムで酸性 (PH3.5) に調整した沸騰水中に所定時間 (1時間) 浸漬処理した。次いで、この酸性処理後の10分間流水中で水洗する。

(タンニン液処理)

次に、さらにイオン交換水6 $\text{L}$ に大日本製薬製特製タンニン酸4.5g及び酢酸2.7gを加えた液に、試験糸を処理液が25 $^{\circ}\text{C}$ の時点で投入し、その後、処理液を50 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、そのまゝ、30分間、浸漬処理を行う。

(耐塩素性能評価試験)

上記処理の終わった糸を次亜塩素酸ナトリウム液 (佐々木薬品製) をイオン交換水で希釈して有効塩素濃度 (後記測定法を参照) 3ppmとし、HClでPHを7に調整した液に、水温30 $^{\circ}\text{C}$ で50%伸長下に浸漬し、経時的に試料を採取し、それぞれ強力保持率 (TS/TS $\times$ 100%、TS<sub>0</sub>：ブランク強力、TS<sub>t</sub>：処理後強力) を求

めた。

その結果を第1～3表に示す。

(糸の膨潤度試験)

初期長 $l_0$  cmの未処理試験糸を50%伸長して、染色処理し、次いでタンニン液処理を行った後、上記の有効塩素濃度3 ppm、水温30℃の条件で48時間放置した後の塩素水中で測定した糸長が $l$  cmであった時、糸の膨潤度は次の式で表す。

$$\text{膨潤度 (\%)} = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100$$

(タンニン液処理における変着色度試験)

試験糸(40デニール糸の200本をカセ巻機で束ねた後、約10 cmの長さにそろえて切り、その中央を木綿のヒモで強く束ねたもの)を、前述の染色処理条件で処理を行った後、10分間流水にて水洗処理を行い、さらに前述のタンニン液中で処理を行った後、10分間流水にて水洗処理を行った後、一昼夜20℃で風乾した。

この試験糸について以下の評価を行った。すなわち、タンニン液処理後の変着色度は、以下の基

準で級判定したものである。

すなわち、1級は、未処理糸の白色度を表し、2級はわずかに着色し、3級はうすく着色し、4級は着色、5級は強く着色していることを意味する。

(ハイドロタルサイトの平均粒径の測定)

光学顕微鏡にセットした自動イメージアナライザーによって平均粒径を求めた。

以下、本発明を以下の実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

なお、下記例中の部は重量部を意味し、また%は繊維の全重量に対する重量%を意味する。

#### 実施例1

平均分子量1,600のポリテトラメチレングリコール133.3部(重量部、以下同じ)および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31.2部を、窒素ガス気流中95℃において90分間攪拌しつつ反応させて、イソシアネート基

残有のプレポリマーを得た。次いで、これを室温まで冷却した後、乾燥ジメチルホルムアミド270部を加え、溶解してプレポリマー溶液とした。

一方、エチレンジアミン2.34部およびジエチルアミン0.37部を乾燥ジメチルホルムアミド157部に溶解し、これに前記プレポリマー溶液を室温で添加して、粘度1.500ポイズ(30℃)のポリウレタン溶液を得た。

こうして得られた粘稠な重合体溶液に、二酸化チタン4%(重量%、以下同じ)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)2%、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール0.7%および第1表に示す塩素劣化防止剤を加えた。

この重合体溶液を紡速400 m/minで乾式紡糸して6フィラメント、40デニールの糸とした。

この時、比較例のB-1、B-4、5、6は30分間の紡糸中紡筒中で各々20、25、18、

14回糸切れを起こしたが、本発明で用いる処理されたハイドロタルサイト類化合物は、いずれも30分間の紡糸中1回も糸切れしなかった。

第1表

	試料 番号	塩素劣化防止剤	ハイドロタルサイト類化合物 処理剤		染色条件処理 後のヤニン処理 後の変着色度 (級)	染色条件処理 後のヤニン処理 後の膨潤度 (%)	染色条件処理後 のヤニン処理後の 耐塩素性能 (強力半減時間)
			シランカップリング剤	高級脂肪酸			
実施 例	A-1	$\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (1%) (平均粒径0.5 $\mu$ )	—————	オクタデカン酸 (2%)	2	23	68 (時間)
	A-2	(1%) "	—————	ヘキサデカン酸 (2%)	2	19	72
	A-3	(1%) "	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (3%)	—————	2	24	60
	A-4	(1%) "	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_2\text{CF}_3$ (3%)	—————	2	25	65
	A-5	(1%) "	$(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (3%)	—————	2	18	71
	A-6	(1%) "	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ (3%)	—————	2	22	58
	A-7	(1%) "	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SH}$ (3%)	—————	2	20	65
	A-8	(1%) "	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (3%)	オクタデカン酸 (2%)	1	17	82
	A-9	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ (1%) (平均粒径0.4 $\mu$ )	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_2\text{CF}_3$ (3%)	オクタデカン酸 (2%)	1	11	79

第1表(続き)

	試料 番号	塩素劣化防止剤	ハイドロタルサイト類化合物 処理剤		染色条件処理 後のヤニン処理 後の変着色度 (級)	染色条件処理 後のヤニン処理 後の膨潤度 (%)	染色条件処理後 のヤニン処理後の 耐塩素性能 (強力半減時間)
			シランカップリング剤	高級脂肪酸			
比較 例	B-1	$\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (1%) (平均粒径0.5 $\mu$ )	—————	—————	5	69	29 (時間)
	B-2	$\text{MgO}$ (1%)	—————	—————	5	78	26
	B-3	$\text{ZnO}$ (1%)	—————	—————	5	75	28
	B-4	$\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (1%) (平均粒径2.5 $\mu$ )	—————	オクタデカン酸 (2%)	2	28	37
	B-5	(1%) "	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (3%)	—————	2	31	39
	B-6	(1%) "	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (3%)	オクタデカン酸 (2%)	2	27	41
	B-7	無し	—————	—————	1	12	27

(注) ( ) は、ポリウレタンに対する塩素劣化剤の添加量(重量%)を示す。

(・) は、耐塩素劣化剤(ハイドロタルサイト類化合物)に対する処理剤の付着量(重量%)を示す。

## 実施例 2

エチレングリコールとアジピン酸とから得られた、分子量 1,500 のポリエステルジオール 125 部及び 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 31.2 部を、窒素ガス気流中 95℃ において 90 分間攪拌しつつ反応させて、イソシアネート基残有のプレポリマーを得た。

次いで、これを室温まで冷却した後、乾燥ジメチルホルムアミド 281 部を加え、溶解してプレポリマー溶液とした。

一方、エチレンジアミン 2.34 部およびジエチルアミン 0.37 部を乾燥ジメチルホルムアミド 185 部に溶解し、これに前記プレポリマー溶液を室温で添加して、粘度 1.510 ポイズ (30℃) のポリウレタン溶液を得た。

このようにして得られた粘稠な重合体溶液に 4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 2%、および第 2 表に示す塩素劣化防止剤を加えた。

この重合体溶液を実施例 1 と同様乾式紡糸し

て、40 デニールの糸を得た。この糸を実施例 1 と同様に糸の染色処理及びタンニン液処理後の変着色及び膨潤度及び塩素水浸漬試験した結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	試料番号	塩素劣化防止剤	ハイドロタルサイト類化合物 処理剤		染色条件処理後のタンニン処理後の変着色度 (級)	染色条件処理後のタンニン処理後の膨潤度 (%)	染色条件処理後のタンニン処理後の耐塩素性能 (強力半減時間)
			シランカップリング剤	高級脂肪酸			
実施例	C-1	$\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (1%) (平均粒径 0.5 $\mu$ )	—	オクタデカン酸 (5%)	2	20	89 (時間)
	C-2	$\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ (1%) (平均粒径 0.5 $\mu$ )	—	ヘキサデカン酸 (5%)	2	19	92
	C-3	" (1%)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ (2%)	—	2	17	91
	C-4	" (1%)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_3)_2$ -CF <sub>3</sub> (2%)	—	2	23	95
	C-5	" (1%)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ (2%)	オクタデカン酸 (5%)	2	21	83
	C-6	" (1%)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_3)_2$ -CF <sub>3</sub> (2%)	ヘキサデカン酸 (5%)	2	20	87
比較例	D-1	$\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (1%) (平均粒径 0.5 $\mu$ )	—	—	5	81	31
	D-2	$\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ (1%) (平均粒径 0.5 $\mu$ )	—	—	5	85	28
	D-3	なし	—	—	1	15	35

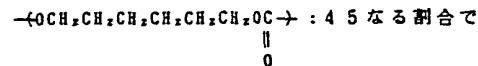
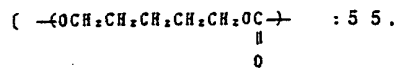
(注) ( ) は、ポリウレタンに対する塩素劣化剤の添加量 (重量%) を示す。

( ) は、耐塩素劣化剤 (ハイドロタルサイト類化合物) に対する処理剤の付着量 (重量%) を示す。



## 実施例3

両末端に水酸基をもつコポリカーボネートジオール、



かつ数平均分子量3,000)1500g,

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート240g、N,N'-ジメチルアセトアミド1,150gを、窒素ガス気流中で40℃において3時間攪拌しつつ反応させてプレポリマーのN,N'-ジメチルアセトアミド溶液を得た。

次いで、これを室温に冷却した後に、乾燥したN,N'-ジメチルアセトアミド1,900gを加え、室温で攪拌しながら溶解させて均一なプレポリマー溶液とした。

これとは別に、エチレンジアミン26.9g、ジエチルアミン3.13g、N,N'-ジメチルアセトアミド1780gからなる溶液を準備して

おき、これにプレポリマー溶液を激しく攪拌しながら滴加する。滴加と同時に徐々に粘度が上がり、滴加終了後約30分攪拌後、30℃で1,600ポイズの粘稠液を得た。

このようにして得られた粘稠な重合体溶液に、4,4'-ブチリデノービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)2%、及び第3表に示す塩素劣化防止剤を加えた。

この重合体溶液を実施例1と同様に乾式紡糸して40デニールの糸を得た。この糸を実施例1と同様に染色処理とタンニン液処理を行い、変着色度及び糸の膨潤度、塩素水浸漬試験した後の結果を第3表に示す。

第3表

	試料番号	塩素劣化防止剤	ハイドロタルサイト類化合物 処理剤		染色条件処理 後のタンニン処理 後の変着色度 (級)	染色条件処理 後のタンニン処理 後の膨潤度 (%)	染色条件処理 後のタンニン処理 後の耐塩素性能 (強力半減時間) (時間)
			シランカップリング剤	高級脂肪酸			
実施例	E-1	Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>1.5</sub> (OH) <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> ・3.5H <sub>2</sub> O (1%) (平均粒径0.5 μ)	—	オクタデカン酸 (5%)	2	15	108
	E-2	(1%) "	—	オクタデカン酸 (5%)	2	23	103
	E-3	(1%) "	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (1%)	—	2	19	93
	E-4	(1%) "	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (1%)	オクタデカン酸 (5%)	2	24	115
	E-5	(1%) "	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (1%)	ヘキサデカン酸 (5%)	2	20	123
	E-6	(1%) "	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (1%)	オクタデカン酸 (5%)	2	22	107
比較例	F-1	(1%) "	—	—	5	80	59
	F-2	HgO (1%)	—	—	5	79	63
	F-3	なし	—	—	1	17	62

(注) ( ) は、ポリウレタンに対する塩素劣化剤の添加量(重量%)を示す。

( ) は、耐塩素劣化剤(ハイドロタルサイト類化合物)に対する処理剤の付着量(重量%)を示す。

(発明の効果)

第1～第3表の結果から、本発明の表面処理された平均粒径 $1\mu$ 以下のハイドロタルサイト含有ポリウレタン組成物は、染色処理後、ナイロン染色褪色防止加工(タンニン液処理)を行った後でも、塩素劣化に対する優れた耐性を損なわず、さらにポリウレタンを好ましくない変着色や膨潤を生じさせず、さらに紡糸工程中においては、紡筒中での糸切れを発生しないという優れた特性をもっていることは明らかである。

代理人 清水



(ほか1名)